

Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-Oxypropionaldehyd

(Ein Analogon der Reaction von Cannizzaro in der aliphatischen Reihe)

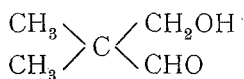
von

Leo Wessely.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Condensationsversuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Hofrath Lieben mit Isobutyryl- und Formaldehyd vornahm, führten zu einem Aldol,¹ welchem durch Umwandlung in bekannte Körper die Constitutionsformel

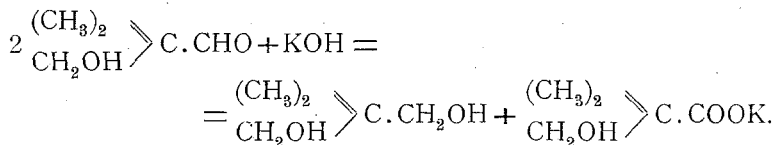


zugeschrieben werden muss. Es ist also ein β -Oxyaldehyd, in welchem die CHO-Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches kein Wasserstoffatom festhält. Darnach erschien es möglich, dass es einige Reactionen zeigen könnte, wie sie z. B. der Benzaldehyd gibt. Gerade mit diesem ist es — dies nebenher bemerkt — durch eine gewisse Analogie verknüpft:

	Benzaldehyd	Aldol	α -Benzaloxim	Aldoloxim	Benzylalkohol	Pentaglycol	Benzoessäure	Oxysäure
Moleculargewicht	106	102	121	117	108	104	122	118
Siedepunkt	179° circa 70° (12 mm)	172—173° (747) 67—69°(14)	117° (14)	129° (18)	206°	206°	250°	um 125° (13) = circa 245°
Schmelzpunkt	—	—	35°	29·5°	—	—	120°	125

¹ Monatshefte für Chemie, 1900, Aprilheft.

Vor allem erwartete ich, dass das Aldol die Reaction von Cannizzaro liefern werde; sie war ja schon bei einem, in der vorerwähnten Arbeit beschriebenen Versuche in untergeordnetem Maße aufgetreten. Ihr Verlauf sollte im vorliegenden Falle folgender sein:



Die Vorschriften dafür laufen darauf hinaus, den Aldehyd entweder mit einem Überschusse von concentrirter wässriger Lösung zu schütteln oder mit alkoholischem Kali stehen zu lassen; ich versuchte beides.

a) Die Concentration 2 : 1 erwies sich als ungünstig, besser war das Verhältniss 1:1 (50procentig). 8 g rohes Aldol wurden mit einer Lösung von 7·2 g Kali in 7·2 g Wasser übergossen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Das Aldol ballt sich dabei leicht zu einem Klumpen zusammen, den man durch kräftiges Arbeiten auseinander treiben muss. Nach einer Stunde ist alles mit schwach gelblicher Färbung in Lösung gegangen. Das Reactionsgemenge blieb über Nacht stehen, dann wurde mit Schwefelsäure neutralisiert (ein etwaiger Überschuss durch Carbonat beseitigt) und im Extractor ausgezogen. Der Extract war reines Pentaglykol, die Ausbeute quantitativ. Dann wurde etwas eingeeengt, mit viel starker Schwefelsäure angesäuert (ein Überschuss ist zu empfehlen, weil die Säure sich so leichter ausziehen lässt) und auf gleiche Art extrahiert. Es resultierte die Oxysäure in schönen Krystallen (80%) mit schwachem Geruche nach Fettsäuren.

b) 10 g Aldol wurden in 20 g Alkohol gelöst und eine Lösung von 9 g Kali in ebensoviel Wasser, mit 20 g Alkohol versetzt, eingegossen. Nach mehreren Tagen wurde neutralisiert, der Alkohol verjagt und dann wie oben verfahren. Das Glykol erhielt ich quantitativ, von der Oxysäure (in sehr reinem Zustande) über 90%.

Das Glykol wurde bei diesen Versuchen durch Krystallgestalt und Geschmack identificiert, ferner durch den Schmelz-

punkt (127°) und Siedepunkt (205.5 bis 206° [750], beziehungsweise 204 bis 205° [744]). Die Oxysäure erkannte ich an ihrer Gestalt und Spaltbarkeit; der Schmelzpunkt dieses Productes, welches vermuthlich um ein geringes reiner war als die durch directe Oxydation des Aldols erhaltene Oxysäure, lag aber nicht bei 123° , wie in meiner ersten Arbeit angegeben, sondern nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 125° , weshalb ich, um sicher zu gehen, noch eine Titration ausführte:

0.2035 g brauchten zur Absättigung (Indicator Phenolphthaleïn)
 $17.3\text{ cm}^3\text{ }n_{10}\text{ KOH}$; berechnet sind 17.24 cm^3 .

Diese Versuche waren schon im März 1900 abgeschlossen. Durch ihr Gelingen ermuthigt, studierte ich zunächst die Einwirkung von Cyankalium auf das Aldol. Dabei stieß ich aber auf unerwartete Schwierigkeiten; allerdings war nach Ablauf der Reaction kein unverändertes Aldol mehr nachzuweisen, aber leider konnte auch der augenscheinlich neugebildete Körper trotz mannigfacher Bemühungen nicht isoliert werden. Endlich zwang mich meine veränderte Lebensstellung, diese Versuche abzubereiten.
